

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2005年3月24日 (24.03.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/025720 A1

(51)国際特許分類7: B01D 39/20, B01J 35/04, B28B 11/00

内 Aichi (JP). 平井 貞昭 (HIRAI, Sadaaki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/012975

(22)国際出願日: 2004年9月7日 (07.09.2004)

(74)代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

(25)国際出願の言語: 日本語

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26)国際公開の言語: 日本語

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

/統葉有)

(30)優先権データ: 特願2003-321914 2003年9月12日 (12.09.2003) JP

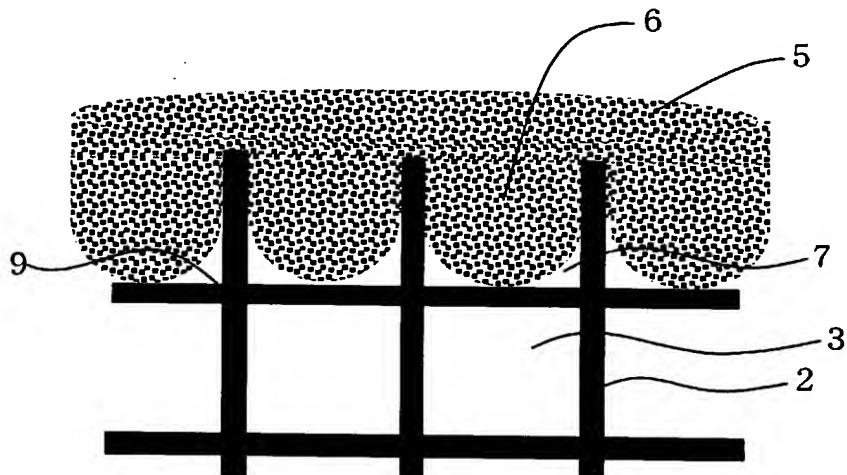
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 市川 結輝人 (ICHIKAWA, Yukihito) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54)発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



manufacturing the honeycomb structural body, the lowering of temperature rising rate can be suppressed while suppressing the lowering of a mechanical strength, and the occurrence of cracks can also be suppressed.

(57) Abstract: A honeycomb structural body and a method of manufacturing the honeycomb structural body, the honeycomb structural body comprising a honeycomb structure part having partition walls (2) forming a plurality of cells (3) partitioned in honeycomb shapes and forming recessed parts (6) in the outer peripheral surfaces thereof and an outer wall part (5) disposed on the outer peripheral surface of the honeycomb structure part. In the honeycomb structural body, spaces are formed in the recessed parts (6) between the outer wall part (5) and the honeycomb structure part. By the honeycomb structural body and the method of

(57)要約: ハニカム形状に仕切られた複数のセル3を形成し外周面において凹部6を形成する隔壁2を含むハニカム構造部と、ハニカム構造部の外周面上に配設された外壁部5とを備えるハニカム構造体であって、凹部6において外壁部5とハニカム構造部との間に空隙が形成されているハニカム構造体及びその製造方法を提供する。このハニカム構造体及びその製造方法により、機械的強度の低下を抑制しつつ、昇温速度の低下を抑制することができ、更にはクラックの発生を抑制し得る。

WO 2005/025720 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、流体の流路となる複数のセルを形成する隔壁を有するハニカム構造部と、そのハニカム構造部の外周部を被覆するように配設された外壁部とを備えるハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、年々強化される自動車排ガス規制に対応すべく、自動車排ガス中に含まれる窒素酸化物、硫黄酸化物、塩化水素、炭化水素及び一酸化炭素等を除去するため、触媒を担持したハニカム構造体が使用されている。また、ディーゼルエンジンから排出される微粒子を捕捉するフィルターとしてもハニカム構造体が使用されている。

[0003] 例えば、触媒を担持したハニカム構造体において使用される触媒は、通常高温領域において触媒活性が高くなるため、自動車の運転開始からハニカム構造体の温度が上昇するまでの間は、触媒活性の低い状態で運転され、浄化不十分な排ガスが排出されることになる。そのため、ハニカム構造体が低温の状態で自動車を運転する時間をできるだけ短時間にする必要がある。その方法の一つとして、ハニカム構造体の熱容量を小さくして、自動車の運転開始から短時間でハニカム構造体の温度を上昇させる方法がある。ハニカム構造体の熱容量を小さくするには、ハニカム構造体の幾何学的表面積を変更することなく、軽量化すること(低嵩密度化)が必要であり、そのため、隔壁を薄くしたり、気孔率を高くしたりする方法がある。しかし、隔壁を薄くすることや気孔率を高くすることによる低嵩密度化は、ハニカム構造体の機械的強度低下の原因となる。

[0004] また、トラックなどの大型自動車から排出される大流量の排ガスを浄化するためのハニカム構造体は大容積であることが必要となり、また圧力損失を低減させるために断面積の大きなハニカム構造体が必要とされている。しかし、断面積の大きなハニカム構造体は、押出成形時においてハニカム構造体の外周部におけるセル隔壁が、ハ

ニカム構造体の自重に耐えきれず変形してしまうという問題がある(特許文献1参照)。

[0005] この機械的強度低下を防止するために、ハニカム構造体を成形して焼成した後に、その外周部の隔壁変形領域を加工除去し、その外周面をセラミックセメントコートにより外周部の凹溝を充填して外表面を構成する外殻層を形成する方法及びその外殻層を備えるハニカム構造体が提案されている(特許文献2参照)。しかし、この方法では、ハニカム構造体の機械的強度を向上させることはできるが、ハニカム構造体の熱容量が大きくなるために、運転開始時のハニカム構造体の昇温速度が低下し、担持した触媒の触媒活性が短時間では高くなり難いという問題があった。更には、ハニカム構造体の中心部と外周部に温度差が生じるという問題があった。このような温度差が生じると、ハニカム構造体を触媒担体やフィルターとして用いる場合に、触媒活性やフィルターの再生が不均一となり好ましくない。また、ハニカム構造体にクラックが発生する要因ともなり好ましくない。

[0006] また、隔壁と外周壁とが一体で押出されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設けて、ハニカム構造体の外径精度を向上させようとする提案がされている(特許文献3参照)。この提案において、ハニカム構造体の外径精度を向上させてキャニング時のクリアランス範囲を適正化することにより、キャニング面圧を低減させて、隔壁の薄壁化によるハニカム構造体の機械的強度の低下よって生じるキャニング時のハニカム構造体の破壊を抑制する方法が開示されている。しかしながら、このような隔壁と外周壁とが一体で製造されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設ける手段では、ハニカム構造体の耐キャニング性を向上させることはできるが、外壁部の熱容量が大きくなるとともに、ハニカム構造体内部の熱が外壁部側に逃げるという、前述のセラミックセメントで外周コートしたハニカム構造体と同じ問題が生じる。

特許文献1:特開平3-275309号公報

特許文献2:特開平5-269388号公報

特許文献3:実開昭63-144836号公報

発明の開示

[0007] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、機械的強度の低下を抑制しつつ

、ハニカム構造体の昇温速度の低下を抑制することができ、更にはクラックの発生を抑制し得るハニカム構造体及びその製造方法を提供することを目的とする。

- [0008] 本発明は、ハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成し外周面において凹部を形成する隔壁を含むハニカム構造部と、前記ハニカム構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるハニカム構造体であって、前記凹部において前記外壁部と前記ハニカム構造部との間に空隙が形成されているハニカム構造体を提供するものである。
- [0009] 本発明において、凹部における外壁部とハニカム構造部との平均接触率が0.9以下、更には0.7以下、特には0.3以下であることが好ましい。また、ハニカム構造部及び外壁部が、セラミック材料から構成されることが好ましく、外壁部とハニカム構造部との境界に界面が存在することが好ましい。また、ハニカム構造部が吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含有することが好ましい。また、セルの少なくとも一部が端部において目封じされ、フィルタとして使用されるものであることが好ましい。また、セル内及び／又は隔壁内部に触媒が担持されていることが好ましく、触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有するものであることが好ましい。
- [0010] 本発明はまた、成形によりハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を得る工程と、成形体を乾燥する工程と、成形体を焼成して焼成体を得る工程と、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、外壁部を形成する工程において、前記外周面と前記外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するようにコート材を配設するハニカム構造体の製造方法を提供するものである。
- [0011] 本発明において、外壁部を形成する工程の前に、成形体又は焼成体の外周の少なくとも一部を加工除去する工程を含むことが好ましく、外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の前に行われること、又は外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の後に行われることが更に好ましい。また、成形体を得る工程において前記隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得て、外周部を加工除去する工程において前記外周壁を含む外周部を加工除去することが好ましい。また、成形体を得る工程において、外周壁を含まない成形体を得て、成形体又は焼成体

の外周部を加工除去することなく、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成することも好ましい。また、外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面に有機物を配設し、その上に前記コート材を配設した後、前記有機物を除去して、外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成することが好ましく、外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するように粘性が調整されたコート材を用いることも好ましい。また、成形体を焼成する工程の前に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含むことが好ましく、成形体を焼成する工程の後に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含み、目封じする工程の後に第2の焼成が行われることも好ましい。

[0012] 本発明のハニカム構造体によれば、外壁部を設けることにより、ハニカム構造体の機械的強度の低下を抑制しつつも、外壁部を設けることによる弊害であった、ハニカム構造体の昇温速度の低下を抑制することができ、クラックの発生を抑制することができ得る。また、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、このようなハニカム構造体を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1(a)]本発明のハニカム構造体の一実施形態を示す模式的な斜視図である。
[図1(b)]図1(a)のIb部分の一部拡大図である。
[図2(a)]本発明に係るハニカム構造部の一形態を示す模式的な平面図である。
[図2(b)]図2(a)のIIb部分の一部拡大図である。
[図3(a)]本発明のハニカム構造体の一実施形態において、クラックが発生した場合の状態を模式的に示す、断面一部拡大図である。
[図3(b)]本発明のハニカム構造体の一実施形態において、クラックが発生した場合を模式的に示す、断面一部拡大図である。
[図4(a)]本発明のハニカム構造体の他の一実施形態を示す模式的な断面一部拡大図である。
[図4(b)]本発明のハニカム構造体の他の一実施形態を示す模式的な断面一部拡大図である。

[図5]本発明のハニカム構造体の他の一実施形態を示す模式的な斜視図である。

[図6(a)]本発明のハニカム構造体の製造方法の一例を示すハニカム成形体の模式的な断面一部拡大図である。

[図6(b)]本発明のハニカム構造体の製造方法の一例を示すハニカム成形体の模式的な断面一部拡大図である。

[図7(a)]従来のハニカム構造体の一例を示す模式的な斜視図である。

[図7(b)]図7(a)のVIIb部分の一部拡大図である。

[図8(a)]従来のハニカム構造体において、クラックが発生した場合の状態を模式的に示す断面一部拡大図である。

[図8(b)]従来のハニカム構造体において、クラックが発生した場合の状態を模式的に示す断面一部拡大図である。

符号の説明

- [0014] 1…ハニカム構造体、2…隔壁、3…セル、4…ハニカム構造部、5…外壁部、6…凹部、6a, 6a₁, 6a₂…凹部の底部、7…空隙、8…クラック、9…隅部、10…有機物、11…コート材、42, 44…端部。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明の実施の形態を、図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態のみに限定されるものではない。なお、以下において、特に断りの無い限り、断面とはセルの通路方向(長手方向)に垂直な断面を意味する。

- [0016] 図1(a)は、本発明のハニカム構造体の一実施形態を示す模式的な斜視図、図1(b)は、図1(a)のIb部分の一部拡大図である。図2(a)は、本発明に係るハニカム構造部の一形態を示す模式的な平面図、図2(b)は図2(a)のIIb部分の一部拡大図である。図1(a)、(b)に示す形態のハニカム構造体1は、ハニカム構造部4及び外壁部5とを備える。ハニカム構造部4は、図2(a)、(b)に示すような隔壁2を含む。この隔壁2は、ハニカム形状に仕切られた複数のセル3を形成し、かつその外周面においてセル3の長手方向に溝状に延びる凹部6を形成している。そして、図1(a)、(b)に示すハニカム構造体1は、凹部6において、外壁部5とハニカム構造部4との間に空隙7が形成されている。

- [0017] 図7(a)、(b)に従来のハニカム構造体を示すが、外壁部5の熱容量が大きく、かつ外壁部5とハニカム構造部4との接触面積が大きい。従って、例えばハニカム構造体を自動車の排ガス処理用として用い、排ガスの熱によりハニカム構造部4を加熱昇温させようとした場合に、ハニカム構造部4の熱が外壁部5に逃げやすくなり、ハニカム構造体の昇温速度が低下するとともに、ハニカム構造体の中心部がより高温となり外周部がより低温となる温度差が生じる。従って、外壁部5の熱膨張量はハニカム構造部4の熱膨張量よりも相対的に小さくなる。また、従来のハニカム構造体は、外壁部5とハニカム構造部4がその境界部全面にわたって密着している構造となっているので、ハニカム構造部4の温度上昇に伴い、ハニカム構造部4と外壁部5との熱膨張の差に起因して発生する応力により、外壁部5の表面に周方向又はセルの通路方向のクラックが発生しやすくなる。更に、図8(a)に示すようなクラック8が、外壁部5に発生した場合に、そのクラック8の開口する力がハニカム構造部にも伝播して、図8(b)に示すようにハニカム構造部の隔壁2にもクラック8が伝播しやすい。
- [0018] これに対して、図1(a)、(b)に示すハニカム構造体1は、凹部6において、空隙7が形成されているため、外壁部5の体積が小さくなり熱容量が小さくなるとともに、外壁部5とハニカム構造部4との接触面積が小さくなり、空隙7が断熱層となり、ハニカム構造部4の熱が外壁部5に逃げにくくなる。従って、ハニカム構造体が外壁部4を備えていても昇温速度の低下が抑制されるとともに、中心部と外周部の温度差が小さくなる。従って、外壁部5とハニカム構造部4との熱膨張量の差も小さくなり、上述の熱膨張差に起因する外壁部5のクラックの発生が抑制され得る。更に、図3(a)に示すようなクラック8が、外壁部5に発生しても、空隙7の存在により、図3(b)に示すように外壁部5からハニカム構造部の隔壁2へのクラック8の伝播が抑制され得る。
- [0019] 空隙7の大きさに特に制限は無く、上述のような効果のいずれかが少しでも得られる程度の大きさを有すればよい。また、図1(b)及び図4(a)に示すように、隔壁2の交点部である隅部9が外壁部5と密着しないように空隙7を設けるこも好ましい。このような空隙7を設けることで、外壁部5が凹部6において拘束されることを緩和する効果をもたらす。そして、外壁部5とハニカム構造部のセル通路方向の熱膨張差に起因する通路方向の引っ張り応力による外壁部周方向のクラックを抑制する効果が得られる。

空隙をこのように配置することで、空隙7の大きさが小さくてもクラックの発生を抑制する効果が見られる。空隙7の大きさを接触率(C)で表すと、平均接触率が0.95程度でもクラックを抑制する効果が得られ好ましいが、平均接触率が、0.9以下であることが更に好ましい。

[0020] ここで、接触率(C)は、図4(a)に示すように、ハニカム構造体の断面において、凹部6の底部6aの長さXに対する、外壁部5が底部6aに接触している部分の長さ(Y)の比率(Y/X)を意味する。なお、凹部の底部は、凹部の開口広さが狭くなる部分も含み、図4(b)に示すように、凹部6が断面V字状の場合には、2つの底部₁6a₁、₂6a₂の各々の長さ、X₁、X₂の合計の長さが底部の長さ(X)となり、外壁部5が2つの底部₁6a₁、₂6a₂の各々に接触している部分の長さY₁、Y₂の合計の長さが(Y)となる。従って、接触率(C)は、 $C = (Y_1 + Y_2) / (X_1 + X_2)$ となる。

[0021] 更に、平均接触率が、0.7以下であることが好ましく、0.3以下であることが更に好ましい。平均接触率をこのように小さくすることにより断熱効果が大きくなるため、ハニカム構造部が急激な温度変化をした場合でも、ハニカム構造部から外壁部へ熱が伝わり難くなる。従って、ハニカム構造部の温度上昇が早くなり、ハニカム構造体に触媒を担持した場合には、触媒の早期活性化を促す。このため、平均接触率が小さくなるに従いHC(ハイドロカーボン)の浄化効率が向上する。このような効果は、特に、ディーゼル排ガス浄化用の薄壁大型ハニカム構造体に顕著に現れるため、本発明は、薄壁大型ハニカム構造体に好適に適用することができる。更に、平均接触率が小さくなるに従い、隔壁間の凹部に充填されるコート材の容積が減少するので、外壁部の熱容量が減少することも早期活性化に影響していると考えられる。従って図3(a)、(b)に示すように、平均接触率が0となる場合でも、隔壁間の凹部内の外壁部の体積をできる限り少なくし、そして外壁部の厚さをできる限り薄くすることが好ましい。また、平均接触率をこのように小さくすることで、特に平均接触率を0.3以下程度とすることで、外壁部に発生したセル通路方向のクラックがハニカム構造部に伝播することも抑制し得る。

[0022] ハニカム構造部の主成分としては、セラミック材料や金属材料を好適に使用することができ、外壁部の主成分としてはセラミック材料を好適に使用することができる。セ

セラミック材料としては、コーチェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素からなる群から選ばれる少なくとも1種、又はそれらの複合物が挙げられる。また、ハニカム構造部は、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含有することもできる。また、ハニカム構造部の主成分としてとして金属材料を用いることも、金属材料は熱伝導性が高く、外壁への熱の逃げが大きいため、本実施の形態による、熱を逃がさず短時間でハニカム構造部の内周セルの温度を高くするという効果が顕著に現れる点で好ましい。外壁部は、上述のセラミック材料の粒子、例えばコーチェライト粒子に加えて、セラミックファイバーと、それらの間に存在する非晶質酸化物マトリックス(例えば、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナから形成されたマトリックス)を含むことが好ましい。また、耐熱性を更に付与する目的でSiC粒子などの耐熱性の高い材料を含有させることもできる。また、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含んでもよい。このように種々の材料を組み合わせたセメント材が利用できる。ここで、主成分とは、各部の80質量%以上を構成する材料を意味する。

[0023] 本発明のハニカム構造体において、セルの少なくとも一部が端部において目封じされていることも、フィルターとして使用する場合には好ましい形態である。更に、図5に示すように、両端部42、44が市松模様を呈するように両端部42、44においてセルを交互に目封じした構造とすることにより、ハニカム構造体に流入する全ての流体がセルの隔壁を通過することとなるため、フィルタとして好適に使用することができる。フィルタとして使用する場合、ハニカム構造部の隔壁は多孔質材料である必要があるが、上述のセラミック材料を好適に使用することができる。特に、ディーゼルエンジンから排出されたストートを捕集するフィルタにハニカム構造体を用いる場合、捕集したストートを燃焼させることにより除去し、ハニカム構造体を再生する場合があるが、その再生時において、外周部、特にフィルタの排気出口側付近が比較的低温になりやすいために、ストートが燃えきらず残るという問題があった。この問題もまた、外壁部へ熱が逃げることが原因であり、本発明のハニカム構造体の空隙の断熱効果により再生時のストート燃え残りを抑制する効果がある。従って、このようなフィルターに本発明のハ

ニカム構造体を用いることも好ましい。

- [0024] 本発明のハニカム構造体において、セル内(隔壁表面)及び／又は隔壁内部の細孔内表面に触媒を担持することが好ましい。これは、自動車排ガス等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる、HC、NO_x、CO等の気体成分及び／又は炭素を核とした固形成分やSOF等の微粒子状物質を吸着又は吸収し排ガスを浄化するのに好適に使用される。本発明のハニカム構造体がこのように使用される場合、触媒を早期に活性化させるために、昇温速度が特に重要となり、本発明のハニカム構造体がより有利となる。好ましい触媒としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属類、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、希土類などが挙げられ、これらの1種又は2種以上をセル内及び／又は隔壁内部に担持することが好ましい。例えばセル内及び／又は隔壁内部に高比表面積を有する γ アルミナを数 μm から数十 μm の厚さで薄く塗布してコート層を形成し、そのアルミナ内の微細孔表面に、上記触媒、例えばPt粒子とPd粒子を担持させることで、セル内及び／又はセル隔壁内部を通過する排ガス中のHCを効率良く酸化処理することができる。
- [0025] 本発明のハニカム構造体の断面形状に特に制限は無く、円形の他、オーバルや長円、異形でもよい。ハニカム構造体の断面積にも特に制限は無いが、上述のように、大型のハニカム構造体に本発明をより好適に適用することができるため、直径100mm以上、特に130mm以上の円形に相当する断面積のハニカム構造体が好ましい。セルの断面形状も三角形、四角形、六角形、丸形等いずれでもよく特に限定はされない。隔壁の厚さにも特に制限は無いが、例えば30～2000 μm 、好ましくは40～1000 μm 、更に好ましくは50～500 μm の範囲とすることができる。特に本発明は、隔壁の薄いハニカム構造体に好適に適用することができるため、隔壁の厚さが130 μm 以下、特に80 μm 以下のハニカム構造体も特に好ましい形態である。また、隔壁は、多孔質であることが好ましく、例えば30～90体積%の気孔率とすることが好ましい。セル密度(単位断面積当たりのセル数)にも特に制限は無いが、例えば、6～2000セル／平方インチ(0.9～311セル／cm²)、好ましくは50～1000セル／平方インチ(7.8～155セル／cm²)、更に好ましくは100～400セル／平方インチ(15.5～62.0セル／cm²)の範囲とすることができる。

- [0026] 次に、本発明のハニカム構造体の製造方法を、具体例に基づいて説明する。この具体例においては、まず、成形原料を抔土化する。即ち、上述のハニカム構造部に好適な主成分又は好適な主成分を形成する原料、例えば、焼成することによりコーチェライトとなるコーチェライト化原料や炭化珪素—金属珪素複合物を形成するための炭化珪素粉及び金属珪素粉等に、バインダー、例えばメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロースを添加し、更に界面活性剤及び水を添加し、これを混練して抔土化する。ここで、コーチェライト化原料とは、例えば、化学組成が、 SiO_2 が42—56質量%、 Al_2O_3 が30—45質量%、 MgO が12—16質量%の範囲に入るように、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ等が所定の割合に調合されたものなどである。
- [0027] 次に、この抔土を成形することにより、ハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を得る。成形の方法に特に制限は無いが、一般には押出成形が好ましく、プランジャー型の押出機や二軸スクリュー型の連続押出機などを用いることが好ましい。二軸スクリュー型の連続押出機を用いると、抔土化工程と成形工程を連続的に行うことができる。この際、外周壁を含まない成形体となるように成形してもよいが、隔壁の変形を抑制する観点から隔壁と一体となった外周壁を含む成形体となるように成形することも好ましい。
- [0028] 次に、得られた成形体を、例えばマイクロ波、誘電及び／又は熱風等で乾燥した後、乾燥された成形体を焼成して焼成体を得る。この際の焼成温度及び雰囲気は、用いる原料によって適宜変更することができ、当業者であれば、用いる原料に最適の焼成温度及び雰囲気を選択することができる。例えばコーチェライト化原料を用いる場合には、大気中で加熱脱脂した後、大気中で最高温度1400—1450°C程度の温度で焼成を行い、炭化珪素粉及び金属珪素粉を原料とした場合には、大気又は N_2 雰囲気中で加熱脱脂した後、 Ar 雰囲気中で1550°C程度で焼成を行うことができる。焼成には、通常、単窯又はトンネル炉等の連続炉を用い、ここで脱脂・焼成を同時に又は連続的に行うことができる。
- [0029] 次に、必要に応じて、焼成体の外周の少なくとも一部、好ましくは外周全体を加工除去する。この工程は必須ではないが、外周近傍の隔壁が、ここまでの中にお

いて変形している場合があるため、外周近傍の隔壁を除去することが好ましい。また、成形体を得る工程において、隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得た場合には、この外周壁を除去する必要がある。この際も、外周壁近傍の隔壁とともに外周壁を除去することが好ましい。また、外周の少なくとも一部を除去する工程は、焼成する前の成形体に対して行ってもよい。外周を除去する範囲は、例えば外周から2セル分以上のセルを除去するように成形体又は焼成体の外周を加工除去することが好ましく、2~4セル分のセルを除去するように加工除去することが更に好ましい。セルを除去する際に、図2(a)、(b)に示すように、成形体又は焼成体の外周面において、セルの通路方向に延びる溝状の凹部6を形成するように加工除去することにより、後述するコート材を配設する工程において、凹部6内に空隙を形成するようにコート材を配設することが容易となる。なお、成形体を得る工程において、図2(a)、(b)に示すような外周壁の無い形状の成形体を得ることにより、外周を除去する工程が不用になる場合もあり、外周壁を含まない成形体を得て、外周部を加工除去することなく、後述の外壁部を形成する工程を行うことも好ましい。

[0030] 次に、焼成体の外周にコート材を配設して、外壁部を形成する。この際、焼成体の外周面の少なくとも一部と外壁との間に空隙を形成するようにコート材を配設する。この際、焼成体の外周面に図2(a)、(b)に示すような凹部6が存在することにより、図1(b)に示すような形状の空隙7を容易に形成することができる。外壁部を形成する工程は、成形体を焼成する工程の前に成形体に対して行ってもよい。この場合において、必要に応じて行う外周を加工除去する工程は、コート材を配設する工程の前に行う必要があるため、コート材を配設する前の成形体に対して行う。

[0031] コート材は、上述の外壁の主成分に好適なセラミック材料として挙げたものの中から選ばれる少なくとも1種の材料を含むことが好ましく、ハニカム構造部の主成分と同じ種類となるセラミックの粒子を含むことが更に好ましい。これらのセラミック粒子の具体例としては、例えば、コーチェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素等が挙げられる。コート材は、セラミックス粒子に加えて、コロイダルシリカ及び/又はコロイダルアルミナを含むことが好ましく、更にセラミックス繊維を含むことが

好ましく、更に無機バインダーを含むことが好ましく、更に有機バインダーを含むことが好ましい。これらの原料に、水などの液体成分を加えてスラリー状とし、これをコート材として配設することが好ましい。

- [0032] この際、成形体又は焼成体がその外周面に凹部を有する形態として、図4(b)に示すように、凹部6内に空隙を形成するように、即ち、コート材としてのスラリーが、凹部の底部6aの全部と接触しないように、特に、スラリーが隅部9と接触しないように、スラリーの粘性を調整することにより、好適に空隙7を形成することができる。
- [0033] また、焼成体に対して、コート材を配設する場合には、コート材を配設した後、加熱して乾燥することが、液体成分を早期に蒸発させて外周壁を形成することができるため好ましい。例えば80°C以上の温度で乾燥することにより、外周壁の強度を高めることができる。なお、コート材を配設する方法に特に制限は無く、従来から行われている塗布等の他、溶射などの方法も用いることができる。
- [0034] また、外壁部を形成する工程において、コート材を配設する前に、例えば図6(a)に示すように、成形体又は焼成体の外周面、特に凹部6内の外周面に、有機物10を配設し、図6(b)に示すように、その上にコート材11を配設した後、有機物10を除去することによっても、空隙を好適に形成することができる。有機物を除去する方法に特に制限は無いが、例えば加熱することにより、有機物を液化、気化、分解及び／又は燃焼等させて除去する方法が好ましい。或いは溶剤等で溶解して除去してもよい。有機物は、室温で流動しないものが好ましく、比較的低い温度、例えば45°C以上の温度で流動化するものが好ましい。具体的には、パラフィンワックス、蠟(ろう)、ステアリン酸などの脂肪酸類、ステアリン酸アミドなどの酸アミド類、ステアリン酸ブチルなどのエステル類等が挙げられる。また、より高温、例えば300～400°C程度の温度で飛散・消失するものも好適に用いることができ、このような温度で分解し消失するプラスチックなどの高分子材料も好適に用いることができる。
- [0035] このようにして形成されたハニカム構造体は、通常のハニカム構造体、即ち、隔壁と外周壁とを一体として押出し成形し、乾燥、成形することにより隔壁と外周壁とが一体となって形成されたハニカム構造体とは異なるものである。本発明のハニカム構造体において、焼成体の外周面にコート材を配設した後焼成を行わない場合には、ハニ

カム構造部と外壁部との境界に物理的な界面が存在し得る。また、外周面にコート材を配設した後焼成する場合にも、両者の材料が異なれば両者の間に界面が存在し得る。材料が同じでも、両者がコーチェライトである場合には、押出により形成されるハニカム構造部と配設により形成される外壁部とでは配向が異なるため、両者の間に界面が存在する。両者がコーチェライト以外の同一材料であっても、通常は、若干の組成の違いや、形成過程の違いから細孔形態や結晶粒子形態等の違いに起因する組織的な界面や元素分布の違い等に起因する化学的な界面が存在し得る。一方、通常のハニカム構造体は、同一の材料、同一の形成過程で形成されるため、このような界面が存在しない。従って、通常のハニカム構造体では、外壁部とハニカム構造部とを厳密に区別することは困難であるが、上述のような製造方法により形成されたハニカム構造体は外壁部とハニカム構造部との区別が可能となる。

[0036] 本発明のハニカム構造体の製造方法において、複数の成形体又は焼成体、好ましくは焼成体を接合する工程を含むことも好ましい。この工程を含むことにより、形成されたハニカム構造体は、セグメント化された複数のハニカム構造のセグメントが接合した構造となり、耐熱衝撃性が向上する。接合工程において用いられる接合材に特に制限は無く、例えば、コート材と同様のものを用いることができる。この工程は、外壁を形成する工程の前に行なうことが好ましいが、製造方法が任意的な外周を除去する工程を含む場合には、その工程の前に行なうことが好ましい。即ち、接合工程により複数の成形体又は焼成体を接合し所定の大きさとした後に、その外周を除去し、所望の形状のセル構造部とすることが好ましい。

[0037] また、ハニカム構造体をフィルター、特に、DPF等に用いる場合には、一部のセルの開口部の端面を目封じ材により目封じすることが、フィルターとして使用する場合には好ましい形態である。更に、図5に示すように、両端部が市松模様を呈するように両端部42、44においてセルを交互に目封じすることが好ましい。目封じは、目封じをしないセルをマスキングし、目封じ材をスラリー状として、ハニカム構造体の開口端面に配設し、乾燥後焼成することにより行なうことができる。目封じは、成形工程の後、焼成工程前に行なうと、焼成工程が一回で済むため好ましいが、焼成後に目封止してもよく、成形後であればどの時点で行っててもよい。目封じ材に特に制限は無いが、成形原

料と同様のものを用いることができる。また、ハニカム構造体に触媒を担持させる場合には、上述の好ましい触媒を含有する溶液又はスラリーをウォッシュコートして、加熱することにより、セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒を担持させることができる。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(セル構造部の作成)

コーチェライト化原料、即ち微粒子のタルク、カオリン、アルミナ及び他のコーチェライト化原料に、成形助剤、造孔剤及び水を加えて調合した後、混合混練し、その混練物(杯土)を用いて押出成形し、ハニカム状の成形体を製造した。次に、成形体のセル開口端面の所定開口部に、目封じ材を導入、乾燥した後、セラミックハニカム成形体を焼成し、所定開口部が目封じされたハニカム状の焼成体(セラミックハニカム基材)を得た。その後、焼成体の外周を研削加工により除去し、所定寸法より外径寸法を小さくし、複数のセルを形成し外周面においてセルの通路方向に溝状に延びる凹部を形成する隔壁からなるハニカム構造部(セル構造:隔壁厚さ17mil(約430μm)、セル密度100cpsi(約15.5セル/cm²)、セルピッチ2.5mm)を得た。

[0039] (実施例1～4及び比較例1)

表1に示す調合割合及び粘度の5種類のコート材を調製し、コート材をハニカム構造部の外周面に塗布し、表2に示す条件で熱処理して、実施例1～4及び比較例1のハニカム構造体(直径267mm×長さ178mm、外壁厚さ0.8mm)を得た。

[0040] [表1]

成分	コート材配合比率（質量部）				
	①	②	③	④	⑤
コーチェライト粉末	55.0	60.0	60.0	63.0	64.5
コロイダルシリカ	17.0	18.0	18.0	19.0	19.5
セラミックファイバー	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
無機添加剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
有機添加剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	26.0	22.0	18.0	14.0	12.0
〔絶対粘度 (mPa·s)〕	80	110	150	200	280

[0041] [表2]

	使用コート材	有機物塗布	熱処理温度
比較例1	①	なし	100°C
実施例1	②	なし	100°C
実施例2	③	なし	100°C
実施例3	④	なし	100°C
実施例4	⑤	なし	100°C
実施例5	①	パラフィンワックス	400°C
実施例6	①	パラフィンワックス	400°C

注記：パラフィンワックスは、日本精蠟（株）製 PW-1
15（融点47°C）を使用

[0042] (実施例5及び6)

コート材を塗布する前に、ハニカム構造部の外周面の凹部内に表2に示すパラフィンワックスを薄く塗布し、有機物層を形成して、その上から表2に示すコート材を塗布した後、表2に示す条件で熱処理して、実施例5及び6のハニカム構造体を得た。

[0043] (外壁部とハニカム構造部との平均接触率の測定)

実施例1～6及び比較例1で得られたハニカム構造体各2個を、セルの通路に対して直角に切断し、切断面を研磨した後、外周部全ての凹部の底部における接触率（

C)を観察・評価し、平均接触率を算出した。結果を、表3に示す。表3に示す様に、比較例1のハニカム構造体の平均接触率が1であったのに比較して、コート材中の水の比率を減少させ、粘度を増加させた、実施例1～3で得られたハニカム構造体の平均接触率は0.21～0.75と小さくなつた。なお、コート材の粘度が増加するに従つて、平均接触率が小さくなる傾向も確認された。

[0044] また、ハニカム構造部の外周面にパラフィンワックスを薄く塗布し、パラフィンワックス層を形成させた後、コート材を塗布し、400°Cにおいて熱処理し、パラフィンワックス層を除去した、実施例4～5で得られたハニカム構造体の平均接触率は0.02～0.10と大幅に小さくなつた。形成されたパラフィンワックス層が400°Cの熱処理により、熱分解及び燃焼し、ハニカム構造部とコート材との境界部に空隙が形成できたものと考えられる。

[0045] [表3]

	サンプル1	サンプル2
比較例1	1	1
実施例1	0.96	0.85
実施例2	0.75	0.7
実施例3	0.5	0.47
実施例4	0.28	0.21
実施例5	0.1	0.05
実施例6	0.07	0.02

[0046] (ハニカム構造体の評価)

表3に示した各サンプルについて、実際のディーゼルエンジンを用いた排ガス浄化効率測定及び100時間耐久試験を行つた。比較例1のサンプル1、2と比較して、実施例1のサンプル1、2は、何れも外壁部における周方向クラックの発生が抑制されたことが確認された。実施例1のサンプル1、2におけるクラック抑制効果は、サンプル1よりもサンプル2の方が大きく、サンプル2のクラックはサンプル1よりも軽微であった。実施例2及び3のサンプルは、HC浄化効率において比較例のサンプルより約5%向

上した。実施例4、5、6のサンプルではHC浄化効率において比較例1のサンプルより約10%向上した。また、比較例1及び実施例1、2、3のサンプルでは、外壁部で発生したセル通路方向のクラックがハニカム構造部に伝播する現象が見られたが、実施例4、5、6のサンプルでは、このような現象が見られなかった。

[0047] (実施例7～12及び比較例2)

セル構造部のセル構造を隔壁厚さ5mil(約 $130\mu\text{m}$)、セル密度300cpsi(約46.5セル/ cm^2)、セルピッチ1.47mmとし、ハニカム構造体の寸法を、直径267mm×長さ178mmとした以外は、各々実施例1～6及び比較例1と同様のコート材を用い同様の条件でハニカム構造体を作成し、同様の評価を行った。その結果、上述とほぼ同様の効果を確認した。

[0048] (実施例13～18及び比較例3)

セル構造部のセル構造を隔壁厚さ4mil(約 $100\mu\text{m}$)、セル密度300cpsi(約46.5セル/ cm^2)、セルピッチ1.47mmとした以外は、各々実施例7～12及び比較例2と同様のコート材を用い同様の条件でハニカム構造体を作成し、同様の評価を行った。その結果、上述とほぼ同様の効果を確認した。

[0049] (実施例19及び比較例4)

セル構造部のセル構造を隔壁厚さ12mil(約 $300\mu\text{m}$)、セル密度300cpsi(約46.5セル/ cm^2)、セルピッチ1.47mmとした以外は、各々実施例5及び比較例2と同様のコート材を用い同様の条件でハニカム構造体を作成した。

[0050] (実施例20及び比較例5)

原料として平均粒子径 $12\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末70質量%と平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30質量%の混合粉末100質量部に対して、メチルセルロース8質量部と水25質量部、少量の有機溶媒とを加えて混合、混練して坯土とし、土練工程を経て押出し成形により成形体を得た。これを 150°C で乾燥し、セル開口部を交互に千鳥状に目封じして脱バインダ処理後に、不活性雰囲気で 2200°C にて焼成してハニカム構造の焼成体を得た。その後、実施例1と同様に焼成体の外周を除去し、隔壁厚さ12mil(約 $300\mu\text{m}$)、セル密度300cpsi(約46.5セル/ cm^2)、セルピッチ1.47mmのハニカム構造部を得た。更に、実施例4と同様に外壁部を形成し、直径1

44mm×長さ203mmの炭化珪素製ハニカム構造体を得た(実施例20)。比較例1と同様に外壁部を形成した以外は、実施例20と同様のハニカム構造体を得た(比較例5)。

[0051] (スート再生試験)

実施例19、20及び比較例4、5で得られたハニカム構造体をディーゼルエンジンの排気管に取り付け、ディーゼルエンジンを運転して、約200°C～300°Cのディーゼル排ガス(約3Nm³/min.)をハニカム構造体に流して約30gのスートを堆積させた後、ハニカム構造体をスートの発生がないガスバーナー装置に取り付けて、約600°Cの排ガス(約1Nm³/min.)をフィルタに10分間流すことでフィルタ内のスートを強制的に燃焼し再生させてハニカム構造体の再生試験を行った。その結果、実施例19及び20で得られたハニカム構造体では、各々比較例4、5で得られたハニカム構造体に比較して、外周部付近のスートの燃え残りが抑制され、全体的に均一なスートの燃焼が確認された。

産業上の利用可能性

[0052] 以上説明してきたとおり、本発明のハニカム構造体は、浄化効率、再生効率に優れ、クラックの発生も抑制し得るため、排ガス浄化用の触媒担体、フィルター等に広く用いることができる。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、上述のようなハニカム構造体の製造に好適に用いることができる。

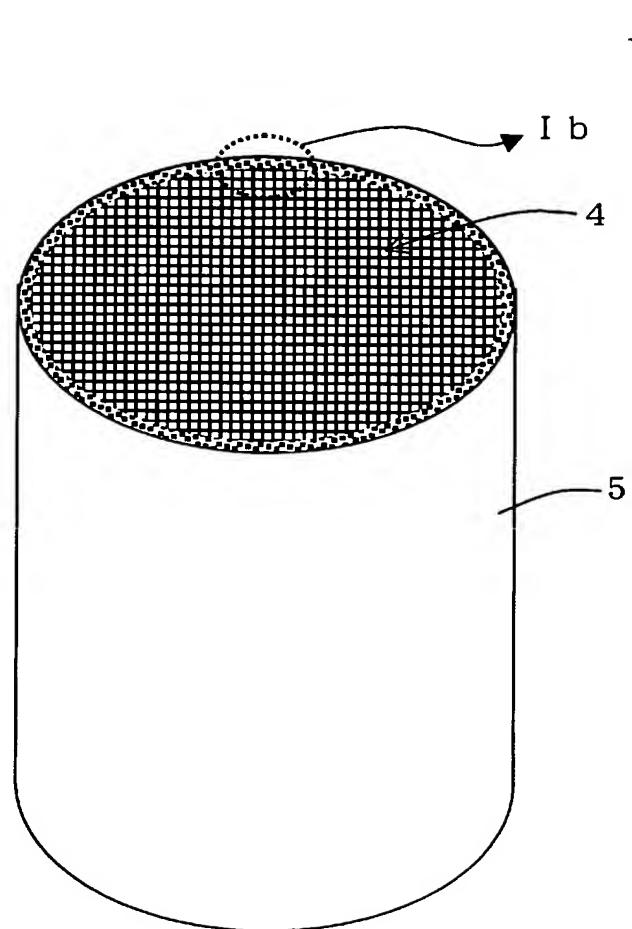
請求の範囲

- [1] ハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成し外周面において凹部を形成する隔壁を含むハニカム構造部と、前記ハニカム構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるハニカム構造体であって、前記凹部において前記外壁部と前記ハニカム構造部との間に空隙が形成されているハニカム構造体。
- [2] 前記凹部において、前記外壁部と前記ハニカム構造部との平均接触率が0.9以下である請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 前記ハニカム構造部がセラミック材料又は金属材料を主成分とし、前記外壁部がセラミック材料を主成分とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [4] 前記外壁部と前記ハニカム構造部との境界に界面が存在する請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [5] 前記ハニカム構造部が吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含有する請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [6] 前記セルの少なくとも一部が端部において目封じされ、フィルタとして使用される請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [7] 前記セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒が担持されている請求項1～6のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [8] 前記触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有する請求項7に記載のハニカム構造体。
- [9] 成形によりハニカム形状に仕切られた複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を得る工程と、成形体を乾燥する工程と、成形体を焼成して焼成体を得る工程と、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、外壁部を形成する工程において、前記外周面と前記外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するようにコート材を配設するハニカム構造体の製造方法。
- [10] 外壁部を形成する工程の前に、成形体又は焼成体の外周の少なくとも一部を加工除去する工程を含む請求項9に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [11] 外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の前に行われる請求項10

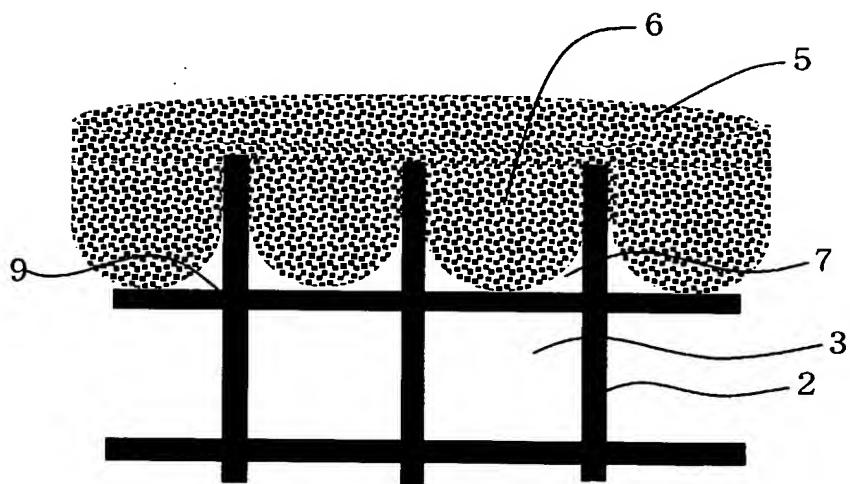
に記載のハニカム構造体の製造方法。

- [12] 外周部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の後に行われる請求項10に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [13] 成形体を得る工程において前記隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得て、外周部を加工除去する工程において前記外周壁を含む外周部を加工除去する請求項10～12のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [14] 成形体を得る工程において、外周壁を含まない成形体を得て、成形体又は焼成体の外周部を加工除去することなく、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する請求項9に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [15] 外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面に有機物を配設し、その上に前記コート材を配設した後、前記有機物を除去して、外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成する請求項9～14のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [16] 外壁部を形成する工程において、成形体又は焼成体の外周面と外壁部との間の少なくとも一部に空隙を形成するように粘性が調整されたコート材を用いる請求項9～14のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [17] 成形体を焼成する工程の前に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含む請求項9～16のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [18] 成形体を焼成する工程の後に、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含み、目封じする工程の後に第2の焼成が行われる請求項9～16のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

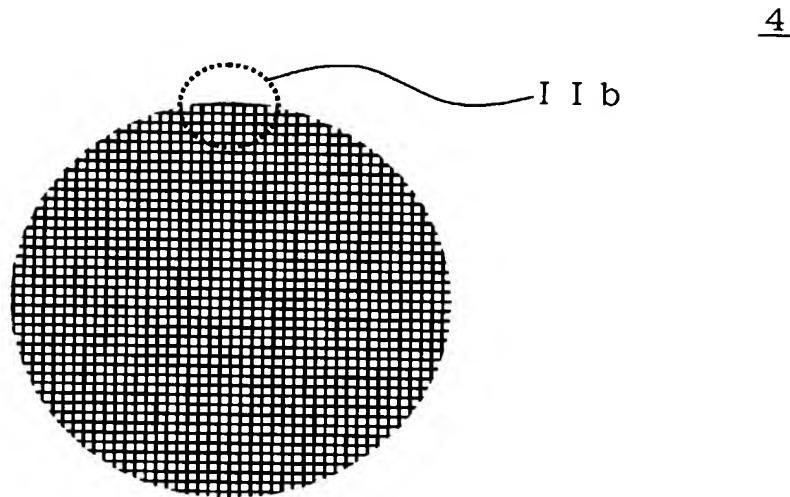
[図1(a)]



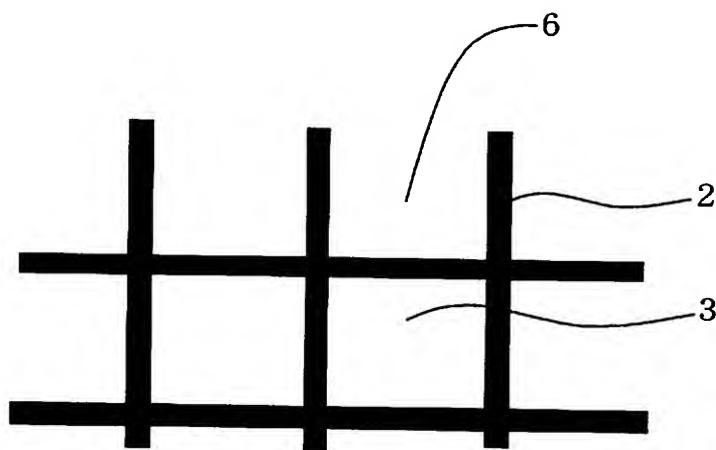
[図1(b)]



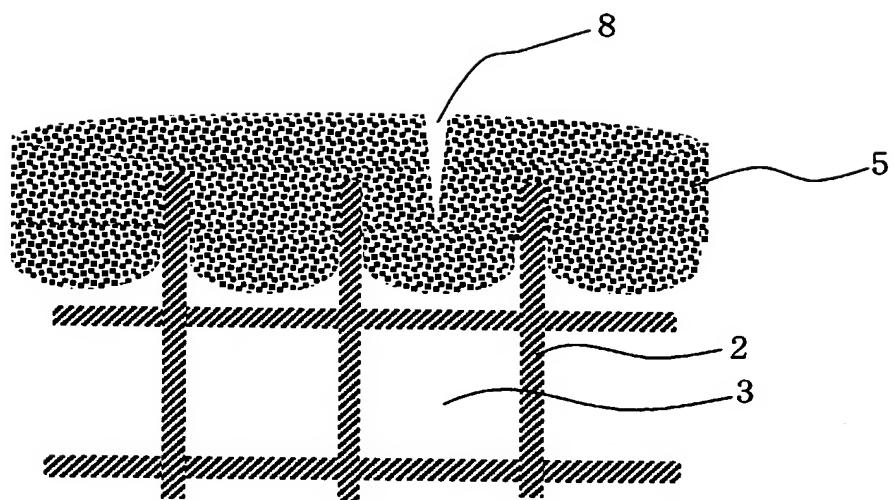
[図2(a)]



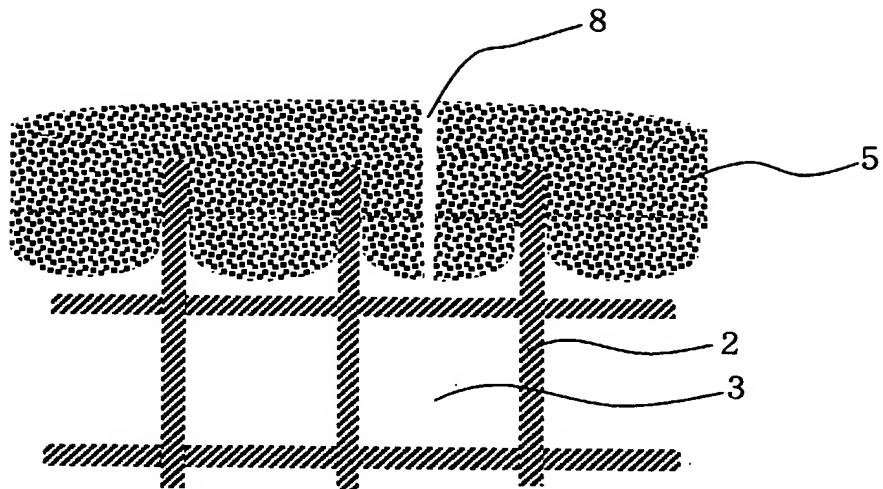
[図2(b)]



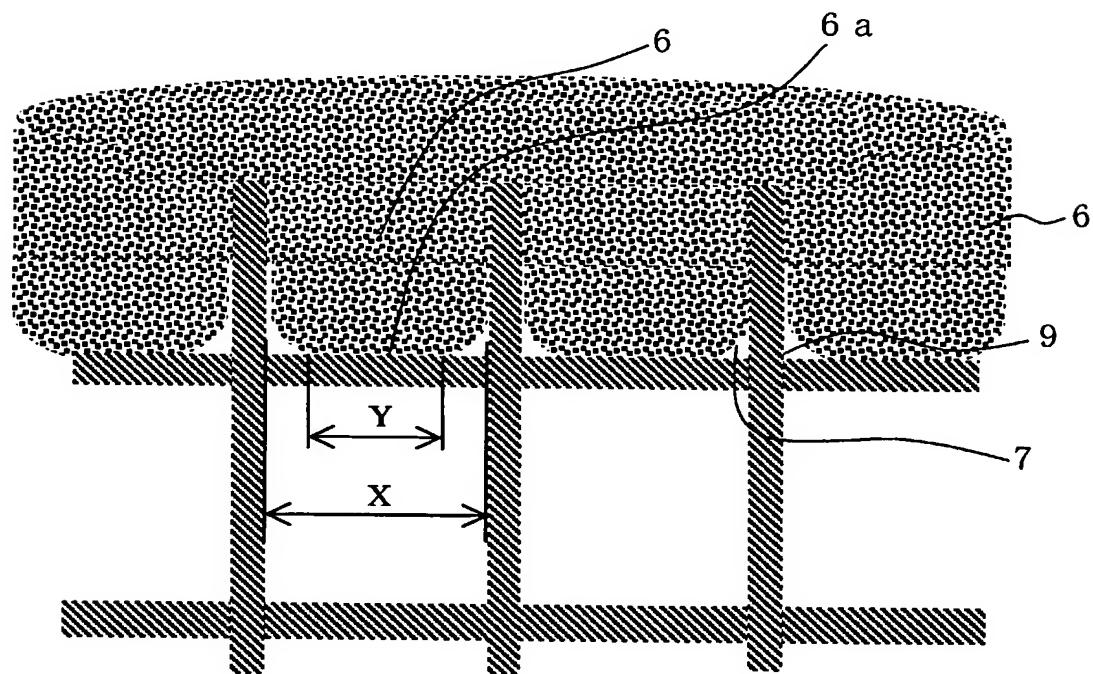
[図3(a)]



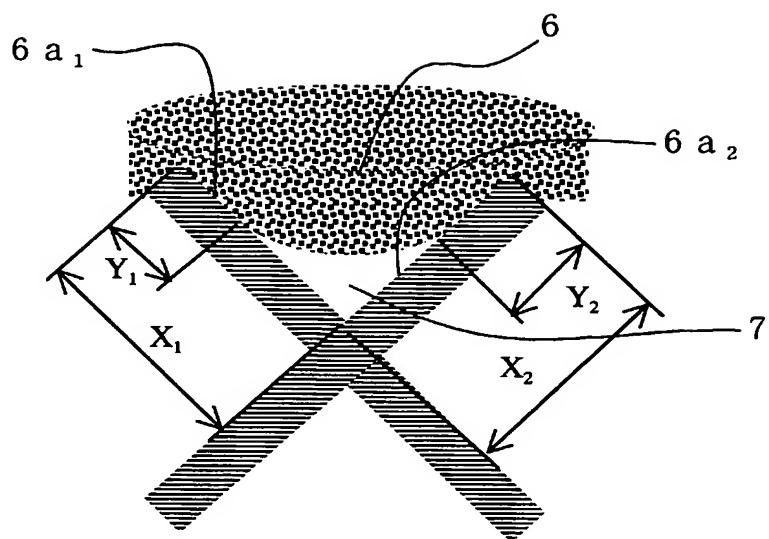
[図3(b)]



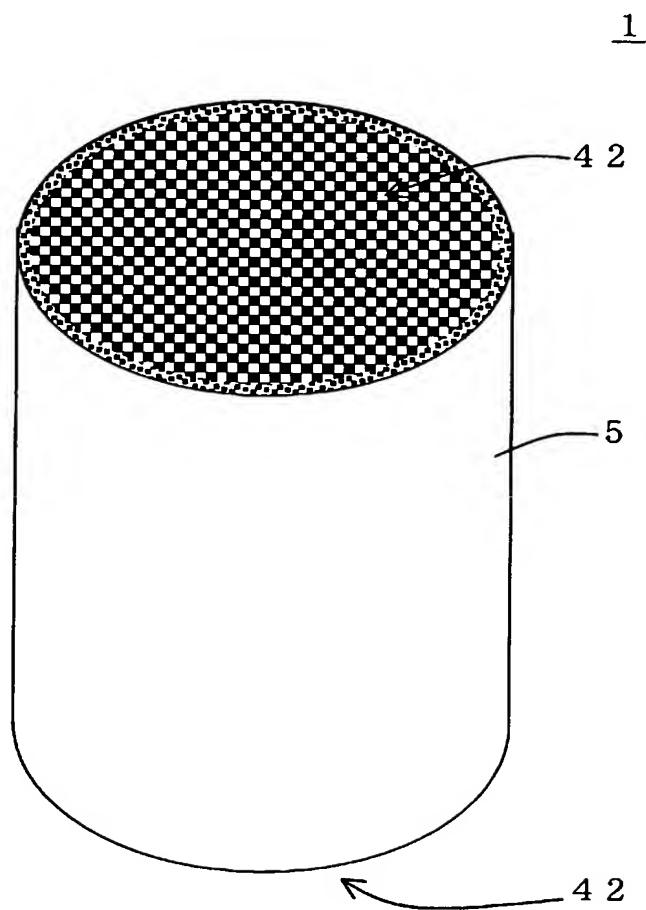
[図4(a)]



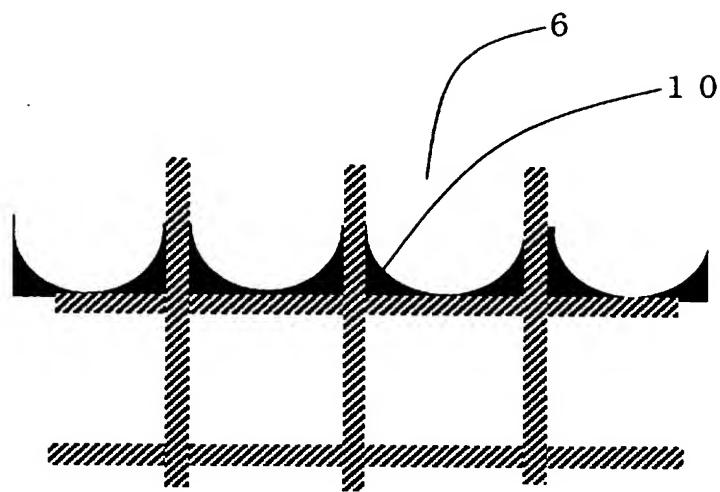
[図4(b)]



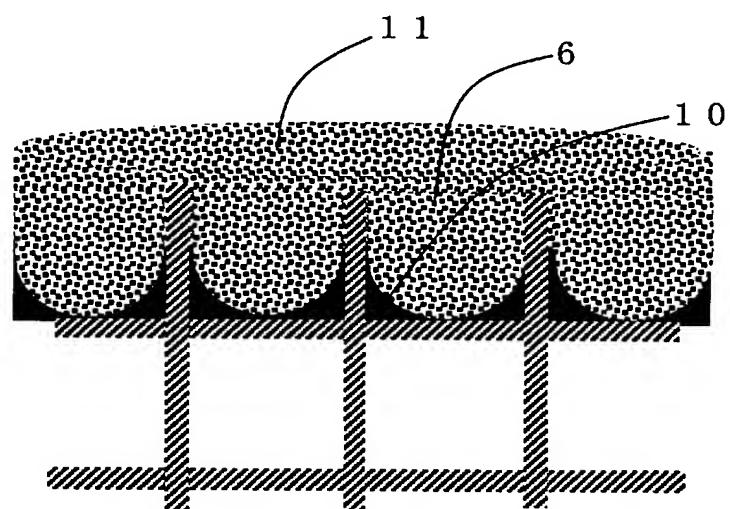
[図5]



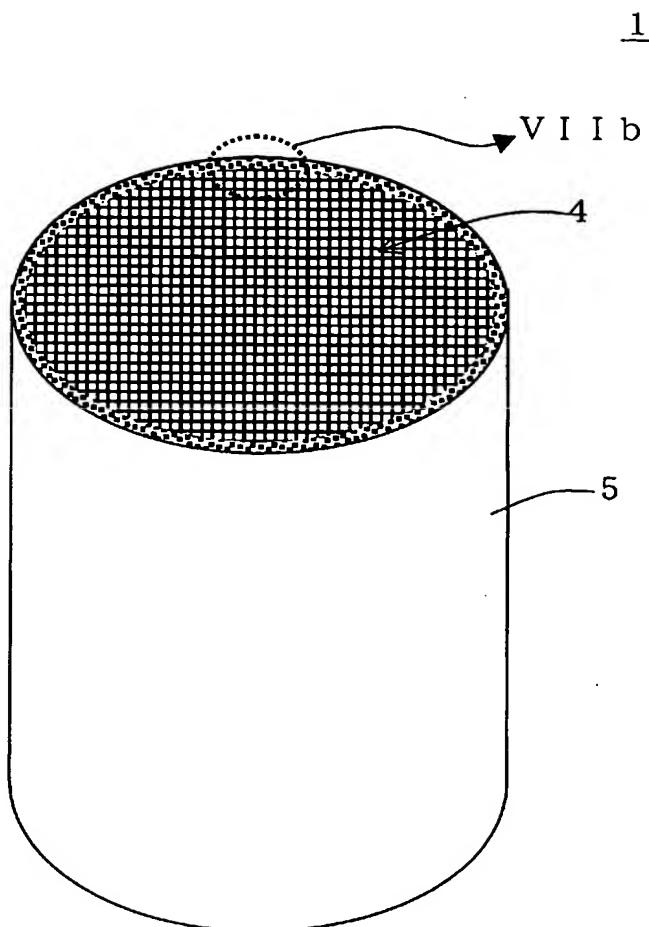
[図6(a)]



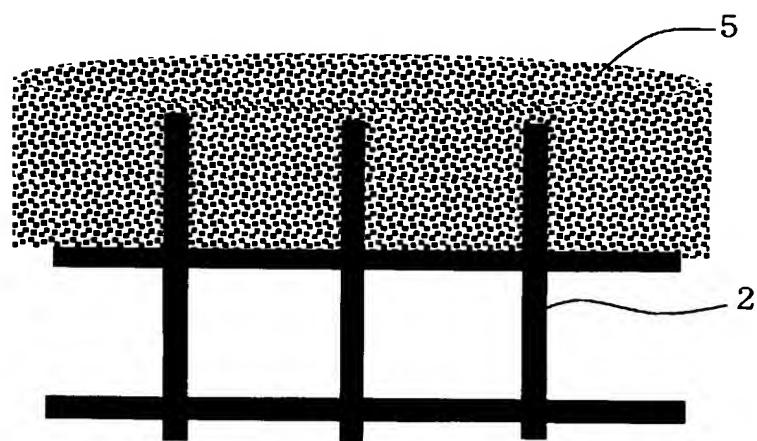
[図6(b)]



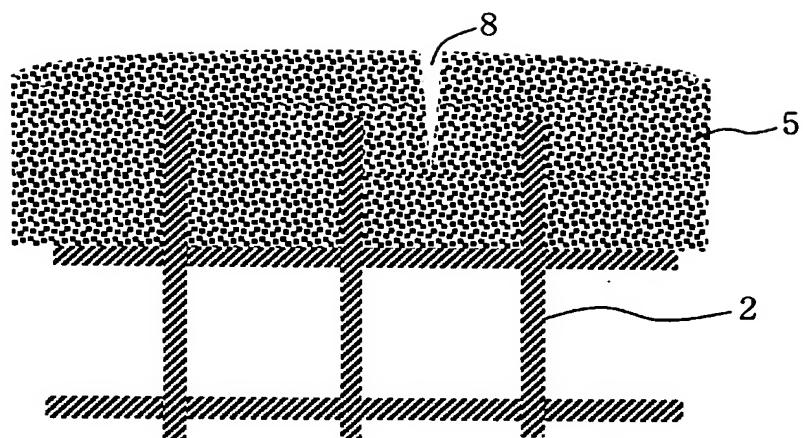
[図7(a)]



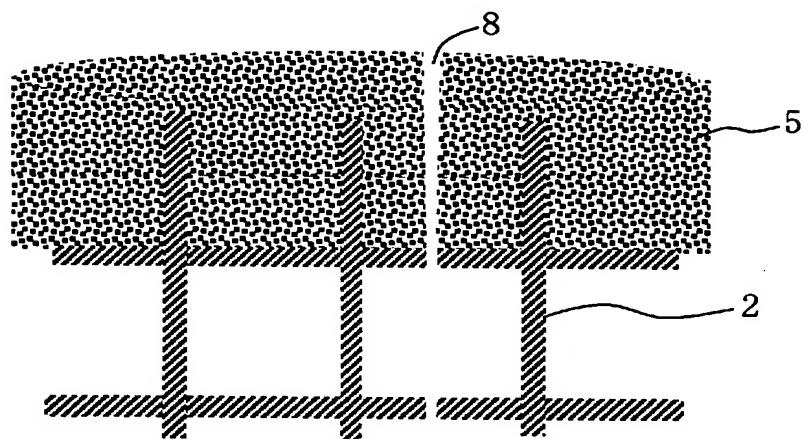
[図7(b)]



[図8(a)]



[図8(b)]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01D39/20, B01J35/04, B28B11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B01D39/20, B01J35/04, B28B11/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-269388 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; Par. Nos. [0018] to [0022] & US 5629067 A & EP 554104 A2	1-18
A	JP 3-275309 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 December, 1991 (06.12.91), Page 3, upper right column, line 7 to lower right column, line 2 & US 5188779 A & EP 449556 A2	1-18
A	JP 2001-261428 A (NGK Insulators, Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims; Par. Nos. [0020] to [0025] & US 2001/33910 A1 & EP 1138389 A1	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2004 (17.11.04)Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2004-175654 A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims; Par. Nos. [0002] to [0003], [0014], [0022] to [0026]; Figs. 7, 8 (Family: none)	1-10,12,13
P,A	JP 2004-75524 A (Hitachi Metals, Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claim 1; Par. Nos. [0018] to [0022] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1. 7 B01D 39/20, B01J 35/04, B28B 11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1. 7 B01D 39/20, B01J 35/04, B28B 11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-269388 A (日本碍子株式会社), 1993. 10. 19, 【特許請求の範囲】 , 段落【0018】- 【0022】 & US 5629067 A & EP 554104 A2	1-18
A	JP 3-275309 A (日本碍子株式会社), 1991. 12. 06, 第3頁右上欄7行-右下欄2行 & US 5188779 A & EP 449556 A2	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

服部 智

4Q 8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C(続き) . 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*		
A	JP 2001-261428 A (日本碍子株式会社) 2001. 09. 26, 【特許請求の範囲】 , 段落【0020】- 【0025】 & US 2001/33910 A1 & EP 1138389 A1	1-18
P, X	JP 2004-175654 A (日立金属株式会社) 2004. 06. 24, 【特許請求の範囲】 , 段落【0002】- 【0003】 , 【0014】 , 【0022】-【0026】 , 【図7】 , 【図8】 (ファミリーなし)	1-10, 12, 13
P, A	JP 2004-75524 A (日立金属株式会社) 2004. 03. 11, 【請求項1】 , 段落【0018】-【0022】 , (ファミリーなし)	1-18